

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
27 décembre 2002 (27.12.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/102333 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
A61K 7/043, 7/00, 7/02, 7/032

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/02098

(22) Date de dépôt international : 18 juin 2002 (18.06.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/07966 18 juin 2001 (18.06.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) :
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (*pour US seulement*) : MATTEL,
Jean-Louis [FR/FR]; 34, avenue Auguste Rodin, F-92190
Meudon (FR).

(74) Mandataire : L'OREAL; Denis Boulard - D.P.I., 6, rue
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COATED ORGANIC PIGMENT AND COSMETIC COMPOSITION CONTAINING SAID PIGMENT

(54) Titre : PIGMENT ORGANIQUE ENROBE ET COMPOSITION COSMETIQUE CONTENANT CE PIGMENT

(57) Abstract: The invention relates to a method of preparing a coated organic pigment comprising the following steps, consisting in: a) preparing a mixture of: (i) a dispersion of an organic pigment in a liquid medium and (ii) a solution of a cross-linked organo-mineral hybrid material, said material (before hydrolysis) being obtained by sol-gel means from a premixture containing: (A) at least one metallic or metallo-organic compound and (B) at least one functionalised organic polymer or a precursor thereof, or at least one functionalised siliconised polymer or a precursor thereof, the latter being different from (A); b) bringing said mixture into contact with water. The invention also relates to a coated organic pigment obtained using said method and to a cosmetic composition containing one such coated organic pigment. Said invention is suitable for make-up for keratinous material.

(57) Abrégé : L'invention a pour objet un procédé de préparation d'un pigment organique enrobé comprenant les étapes suivantes: a) on prépare un mélange: (i) d'une dispersion d'un pigment organique dans un milieu liquide, (ii) et d'une solution d'un matériau hybride organo-minéral réticulé, ledit matériau (avant hydrolyse) étant obtenu par voie sol-gel à partir d'un prémélange comprenant: (A) au moins un composé métallique ou métallo-organique, et (B) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de celui-ci, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur de celui-ci, ce dernier étant différent de (A), b) ledit mélange est mis en contact avec de l'eau. L'invention a aussi pour objet un pigment organique enrobé obtenu selon ce procédé, ainsi qu'une composition cosmétique contenant un tel pigment organique enrobé. Application au maquillage des matières kératiniques.

WO 02/102333 A1

Pigment organique enrobé et composition cosmétique contenant ce pigment

La présente invention a pour objet un procédé de préparation d'un pigment organique enrobé, un pigment organique enrobé obtenu selon ce procédé et une composition cosmétique comprenant un tel pigment organique enrobé. L'invention a également pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques utilisant ladite composition. La composition et le procédé de maquillage conviennent pour les matières kératiniques comme la peau, y compris les lèvres, les cheveux, les cils, les sourcils et les ongles d'être humain. La composition se présente notamment sous forme de produit de maquillage, en particulier de vernis à ongles, de produit pour les lèvres, de produit de maquillage du corps, de fond de teint, de fard à paupières ou à joues, d'eye-liner, de produit anti-cernes, de mascara. Plus spécialement, cette composition est sous forme de vernis à ongles.

Les compositions de maquillage contiennent généralement des matières colorantes pour conférer à la composition la couleur souhaitée. Les matières colorantes peuvent être des pigments minéraux ou organiques. Ces matières colorantes sont mélangées dans des supports cosmétiques très variés pouvant notamment comprendre de l'eau, des solvants ou des huiles. Très souvent, un ingrédient de la composition peut dissoudre au moins partiellement le pigment organique et cette dissolution engendre le dégorgement du pigment lors de son application sur les matières kératiniques, notamment sur la peau ou les ongles. Le dégorgement du pigment peut aussi être accentué lors du contact du pigment avec la sueur, le sébum ou les larmes. En particulier pour un rouge à lèvres, le dégorgement du pigment provoque la diffusion de la couleur dans les micro-ridules des lèvres rendant le démaquillage des lèvres difficile ; pour un vernis à ongles, le dégorgement du pigment provoque la diffusion de la couleur dans l'ongle ; pour un produit de maquillage des yeux comme un mascara ou un fard à paupières, le dégorgement du pigment peut provoquer la diffusion de la couleur dans le polymère des lentilles de contact altérant ainsi la vision. Le dégorgement du pigment organique peut aussi être provoqué lors du contact du pigment avec des sécrétions telles que la sueur, le sébum, et les larmes.

Ces inconvénient peuvent être atténués par l'emploi de laques organiques qui sont des pigments organiques précipités sur un support minéral. Toutefois, les inconvénients évoqués précédemment bien qu'atténués subsistent.

- 5 Il est connu de l'état de la technique d'enrober les pigments organiques. Par exemple, le document EP-A-659069 décrit l'enrobage par des polymères cationiques pour améliorer l'adhésion du pigment sur les matières kératiniques. Toutefois, un tel enrobage est fragilisé en milieu aqueux et ne convient donc pas pour empêcher le dégorgement du pigment.
- 10 De plus, certains polymères cationiques ne sont pas transparents et peuvent former un dépôt sur le pigment altérant ou modifiant la couleur visible du pigment.

Le but de la présente invention est donc de proposer une composition cosmétique comprenant des pigments organiques ne dégorgeant pas après l'application de la

15 composition sur les matières kératiniques.

Le demandeur a découvert, de façon surprenante, qu'une telle composition pouvait être obtenue en enrobant les pigments organiques selon un procédé utilisant un matériau hybride organo-minéral. Ce procédé permet de former une gangue

20 autour du pigment organique permettant d'isoler le pigment organique du support cosmétique dans lequel il peut être formulé et d'éviter ainsi une dissolution, même partielle, du pigment organique dans le milieu de la composition ou bien lors du contact avec la sueur, le sébum ou les larmes. Le pigment organique ainsi enrobé ne dégorge pas. Après l'application de la composition sur les matières kératini-

25 ques, ces dernières ne sont pas tachées. De plus, l'enrobage obtenu par le procédé ne modifie pas la couleur visible du pigment organique et possède une bonne résistance mécanique, notamment une résistance aux frottements des particules entre elles.

- 30 De façon plus précise, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'un pigment organique enrobé comprenant les étapes suivantes :
- a) on prépare un mélange

(i) d'une dispersion d'un pigment organique dans un milieu liquide, notamment un milieu aqueux ou alcoolique ou huileux, éventuellement en présence d'un dispersant,

5 (ii) et d'une solution d'un matériau hybride organo-minéral réticulé, ledit matériau (avant hydrolyse) étant obtenu par voie sol-gel à partir d'un prémélange comprenant :

(A) au moins un composé métallique ou métallo-organique, et

(B) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de celui-ci, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur de celui-ci,
10 ce dernier étant différent de (A),

b) ledit mélange est mis en contact avec de l'eau lorsque ladite dispersion du pigment organique est une dispersion dans un milieu liquide alcoolique ou huileux.

15 L'invention a aussi pour objet un pigment organique enrobé susceptible d'être obtenu selon le procédé tel que défini précédemment.

Un autre objet de l'invention est une composition cosmétique, notamment un vernis à ongles, comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, au moins un pigment organique enrobé tel que défini précédemment.

20

L'invention a aussi pour objet un procédé de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition cosmétique telle que définie précédemment.

25 L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un pigment organique enrobé tel que défini précédemment pour obtenir un maquillage qui ne tache pas les matières kératiniques.

30 On entend par milieu cosmétiquement acceptable un milieu compatible avec les matières kératiniques d'être humain.

Les particules organiques destinées à être enrobées peuvent être par exemple :
- le carmin de cochenille,

- les pigments organiques de colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane ;
 - les laques organiques ou sels insolubles de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'aluminium, de zirconium, de strontium, de titane, de colorants acides
- 5 tels que les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane. Ces colorants comportent généralement au moins un groupe acide carboxylique ou sulfonique.

La laque organique peut aussi être supportée par tout support compatible tel qu'un support minéral comme les particules d'alumine, d'argile, de zircone ou d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane, de talc, de carbonate de calcium, de sulfate de baryum. De préférence, le support minéral est choisi parmi l'alumine, l'oxyde de titane et le sulfate de baryum.

La laque organique peut également être supportée par un support tel que la colophane ou le benzoate d'aluminium.

Parmi les pigments organiques, on peut citer les D&C Blue n°4, D&C Brown n° 1, D&C Green n°5, D&C Green n°6, D&C Orange n°4 , D&C Orange n°5 , D&C Orange n°10 , D&C Orange n°11 , D&C Red n°6, D&C Red n°7, D&C Red n°17, D&C Red n°21, D&C Red n°22, D&C Red n°27, D&C Red n°28, D&C Red n°30, D&C Red n°31, D&C Red n°33, D&C Red n°34, D&C Red n°36, D&C Violet n°2, D&C Yellow n°7, D&C Yellow n°8, D&C Yellow n°10, D&C Yellow n°11, FD&C Blue n° 1, FD&C Green n°3, FD&C Red n°40 , FD&C Yellow n°5, FD&C Yellow n°6.

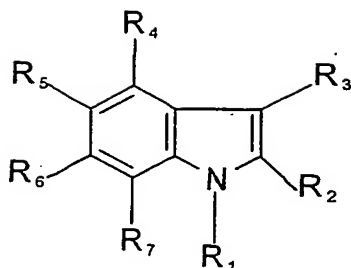
25

Parmi les laques organiques, on peut en particulier citer celles connues sous les dénominations suivantes :

- D & C Red n° 2 Aluminium lake
- D & C Red n° 3 Aluminium lake
- 30 D & C Red n° 4 Aluminium lake
- D & C Red n° 6 Aluminium lake
- D & C Red n° 6 Barium lake
- D & C Red n° 6 Barium/Strontium lake
- D & C Red n° 6 Strontium lake

- D & C Red n° 6 Potassium lake
- D & C Red n° 7 Aluminium lake
- D & C Red n° 7 Barium lake
- D & C Red n° 7 Calcium lake
- 5 D & C Red n° 7 Calcium/strontium lake
- D & C Red n° 7 Zirconium lake
- D & C Red n° 8 Sodium lake
- D & C Red n° 9 Aluminium lake
- D & C Red n° 9 Barium lake
- 10 D & C Red n° 9 Barium/Strontium lake
- D & C Red n° 9 Zirconium lake
- D & C Red n° 10 Sodium lake
- D & C Red n° 19 Aluminium lake
- D & C Red n° 19 Barium lake
- 15 D & C Red n° 19 Zirconium lake
- D & C Red n° 21 Aluminium lake
- D & C Red n° 21 Zirconium lake
- D & C Red n° 22 Aluminium lake
- D & C Red n° 27 Aluminium lake
- 20 D & C Red n° 27 Aluminium/Titanium/Zirconium lake
- D & C Red n° 27 Barium lake
- D & C Red n° 27 Calcium lake
- D & C Red n° 27 Zirconium lake
- D & C Red n° 28 Aluminium lake
- 25 D & C Red n° 30 lake
- D & C Red n° 31 Calcium lake
- D & C Red n° 33 Aluminium lake
- D & C Red n° 34 Calcium lake
- D & C Red n° 36 lake
- 30 D & C Red n° 40 Aluminium lake
- D & C Blue n° 1 Aluminium lake
- D & C Green n° 3 Aluminium lake
- D & C Orange n° 4 Aluminium lake
- D & C Orange n° 5 Aluminium lake

- D & C Orange n° 5 Zirconium lake
D & C Orange n° 10 Aluminium lake
D & C Orange n° 17 Barium lake
D & C Yellow n° 5 Aluminium lake
- 5 D & C Yellow n° 5 Zirconium lake
D & C Yellow n° 6 Aluminium lake
D & C Yellow n° 7 Zirconium lake
D & C Yellow n° 10 Aluminium Lake
FD & C Blue n° 1 Aluminium lake
- 10 FD & C Red n° 4 Aluminium lake
FD & C Red n° 40 Aluminium lake
FD & C Yellow n° 5 Aluminium lake
FD & C Yellow n° 6 Aluminium lake
- 15 Les composés chimiques correspondant à chacun des pigments organiques cités précédemment sont mentionnés dans l'ouvrage « International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook », Edition 1997, pages 371 à 386 et 524 à 528, publié par « The Cosmetic, Toiletry, and Fragrance Association », dont le contenu est incorporé dans la présente demande à titre de référence.
- 20 Les pigments mélaniques utilisables selon l'invention sont en particulier :
- les pigments mélaniques dérivés de sources naturelles ou synthétiques et qui peuvent être obtenus : (A) par oxydation d'au moins un composé indolique ou indolinique, ou (B) par polymérisation, oxydante ou enzymatique, de précurseurs
- 25 mélaniques, ou (C) par extraction de la mélanine à partir de substances en contenant, ou (D) par culture de microorganismes. De tels pigments mélaniques sont notamment décrits dans les documents EP-A-518773, WO-A-93/13744 et WO-A-93/13745.
- 30 (A) Les pigments mélaniques peuvent, en premier lieu, être obtenus par oxydation d'au moins un composé indolique choisi notamment parmi ceux répondant à la formule (I) :



(I)

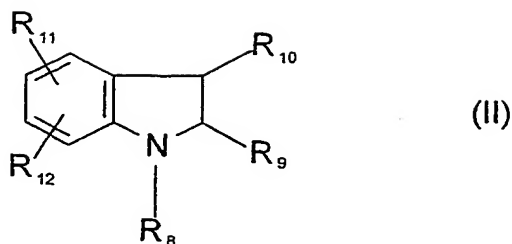
dans laquelle :

- R₁ et R₃ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄ ;
- R₂ représente un atome d'hydrogène, un groupe alkyle en C₁-C₄, un groupe carboxyle ou un groupe alcoxy (C₁-C₄)-carbonyle ;
- les substituants R₄ à R₇ représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄, un groupement -NHR° ou -OZ, R° désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₄ ou hydroxyalkyle en C₂-C₄, Z désignant un atome d'hydrogène, un groupe acyle en C₂-C₁₄, un groupe alkyle en C₁-C₄, ou un groupe triméthylsilyle,
- et R₅ peut en outre représenter un atome d'halogène, étant entendu que :
 - au moins l'un des substituants R₄ à R₇ représente un groupement -OZ ou -NHR°, l'un au plus des substituants R₄ à R₇ représentant -NHR° et deux au plus des substituants R₄ à R₇ représentant -OZ et, dans ce dernier cas, lorsque Z représente un atome d'hydrogène, les deux substituants représentant -OH sont R₅ et R₆,
 - et au moins l'un des substituants R₄ à R₇ représente un atome d'hydrogène, et dans le cas où un seul de ces substituants représente un atome d'hydrogène, un seul parmi les substituants R₄ à R₇ représente alors NHR° ou OZ, et les autres substituants R₄ à R₇ représentent alors un groupe alkyle en C₁-C₄, ou encore, le cas échéant, pour R₅, un atome d'halogène ; ainsi que les esters ou les sels de ces composés. Parmi ces sels, on citera en particulier les sels d'addition tels que les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et méthanesulfonates, ainsi que les sels dérivant des composés pour lesquels R₂ est un groupe carboxylique, tels que les sels de métaux alcalins ou alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines. Les esters sont par exemple les esters phosphoriques.

Les composés indoliques de formule (I) ci-dessus sont, par exemple, parmi le 4-hydroxyindole, 5-hydroxyindole, le 6-hydroxyindole, le 7-hydroxyindole, le 4-hydroxy-5-méthoxyindole, le 4-hydroxy-5-éthoxyindole, le 2-carboxy-5-hydroxyindole, le 5-hydroxy-6-méthoxyindole, le 6-hydroxy-7-méthoxyindole, le 5-méthoxy-6-hydroxyindole, le 5,6-dihydroxyindole, le N-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 5-méthyl indole, le 2-carboxy 6-hydroxyindole, le 6-hydroxy N-méthylindole, le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole, le 4-hydroxy 7-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 4-hydroxy 5-éthoxy N-méthyl indole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2-méthyl indole, le 6-hydroxy 5-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl indole, le 7-hydroxy 3-méthyl indole, le 5-hydroxy 6-méthoxy 2,3-diméthyl indole, le 5-hydroxy 3-méthyl indole, le 5-acétoxy 6-hydroxyindole, le 5-hydroxy 2-éthoxycarbonylindole, le 6-hydroxy 2-carboxy 5-méthylindole, le 6-hydroxy 2-éthoxycarbonyl 5-méthoxyindole, le 6-N-bhydroxyéthylaminoindole, le 4-aminoindole, le 5-aminoindole, le 7-aminoindole, le N-méthyl 6-hydroxyéthylaminoindole, le 6-amino 2,3-diméthylindole, le 6-amino 2, 3, 4,5-tétraméthyl indole, le 6-amino 2, 3, 4-triméthylindole, le 6-amino 2,3,5-triméthylindole, le 6-amino 2,3,6-triméthylindole, le 5,6-diacétoxyindole, le 5-méthoxy 6-acétoxyindole, le 5,6-diméthoxyindole, le 5,6-méthylènedioxyindole, le 5,6-triméthylsilyloxyindole, l'ester phosphorique du 5,6-dihydroxyindole, le 5,6-dibenzyloxyindole, et les sels d'addition de ces composés. Le 5,6-dihydroxyindole est l'un des composés (I) préférés.

25

Les pigments mélaniques peuvent être également obtenus par oxydation d'au moins un composé indolinique choisi notamment parmi ceux répondant à la formule (II) :



dans laquelle :

- R₁₀ et R₈ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄,
- R₉ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, un groupe carboxyle ou alcoxy (C₁-C₄) carbonyle,
- R₁₂ désigne un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, hydroxyle, alcoxy (C₁-C₄), amino ou alkylamino en C₁-C₁₀, ou halogène,
- R₁₁ désigne un atome d'hydrogène, un groupe hydroxyle, alcoxy en C₁-C₄, ou amino, avec la condition qu'au moins un des radicaux R₁₁ et R₁₂ désigne un groupe hydroxyle, alcoxy ou amino, et avec la condition que, lorsque R₁₁ désigne un groupe amino, R₁₂ ne peut pas désigner un radical alkylamino,
- R₁₁ et R₁₂ pouvant également former un groupement alkylènedioxy en C₁-C₂, lorsqu'ils sont en positions 5 et 6, et leurs sels ou esters.

Les composés répondant à la formule (II) sont choisis notamment dans le groupe constitué par la 5,6-dihydroxyindoline, la 6-hydroxyindoline, la 5,6-méthylènedioxyindoline, la 7-méthoxy 6-hydroxyindoline, la 6,7-dihydroxyindoline, la 5-hydroxy 4-méthoxyindoline, la 4,5-dihydroxyindoline, la 5-méthoxy 6-hydroxyindoline, la 4-hydroxy 5-méthoxyindoline, la 5-hydroxy 6-méthoxyindoline, la 4,7-dihydroxyindoline, la 6-aminoindoline, la N-éthyl 4-hydroxyindoline, la 1-éthyl 6-aminoindoline, la 5,6-diaminoindoline, la 1-méthyl 6-aminoindoline, la 2-méthyl 6-aminoindoline, la 3-méthyl 6-aminoindoline, la 2-méthyl 5,6-diaminoindoline, la 5-chloro 7-aminoindoline, la 3-méthyl 5,7-diaminoindoline, la 5,7-diaminoindoline, la 2-méthyl 5,7-diaminoindoline, la 7-aminoindoline, la 2-méthyl 7-aminoindoline, la 4-aminoindoline, la 4-amino 6-chloroindoline, la 4-amino 6-iodoindoline, la 4-amino 5-bromoindoline, la 4-amino 5-hydroxyindoline, la

4-amino 7-hydroxyindoline, la 4-amino 5-méthoxyindoline, la 4-amino 7-méthoxyindoline, la 5-aminoindoline, la 2,3-diméthyl 5-aminoindoline, la 1-méthyl 5-aminoindoline, la 2-méthyl 5-aminoindoline, la 5-N-(1-méthylhexyl)aminoindoline, la 5,6-diméthoxyindoline et la 5,6-dihydroxy 2-carboxyindoline.

Dans les composés de formule (II), les radicaux alkyle en C₁-C₄ désignent de préférence méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle ; les radicaux en C₁-C₁₀ désignent de préférence méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, 1-méthylhexyle, 1-méthylheptyle, 1-méthylloctyle ; les radicaux alcoxy désignent, de préférence, méthoxy, éthoxy, propoxy ou butoxy ; halogène désigne, de préférence, brome, chlore ou iode.

Les sels des composés de formule (II) sont, en particulier, des chlorhydrates, bromhydrates, sulfates, méthanesulfonates ou des sels de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium ou d'amines.

L'oxydation du composé indolique de formule (I) ou indolinique de formule (II) peut être effectuée en milieu aqueux ou eau-solvant(s), à l'air, éventuellement en présence d'un agent alcalin et/ou d'un catalyseur métallique d'oxydation tel que par exemple l'ion cuivrique, comme décrit dans le document EP-A-518773.

Dans tous les cas, il se forme un produit d'oxydation insoluble.

(B) Les pigments mélaniques peuvent également provenir de la polymérisation oxydante ou enzymatique de précurseurs mélaniques, tels que la L-tyrosine, la L-dopa, le catéchol et leurs dérivés.

(C) Les pigments mélaniques peuvent aussi provenir de l'extraction de la mélanine de substances naturelles telles que les cheveux humains ou l'encre de céphalopodes (seiches, poulpes), encore connue sous le nom de sépiomélanine. Ces pigments peuvent être purifiés et broyés avant utilisation.

(D) Les pigments mélaniques peuvent en outre être obtenus par culture de microorganismes produisant de la mélanine soit naturellement, soit par modification génétique. Des modes de préparations de tels pigments sont décrits par exemple dans la demande de brevet WO-90 04029.

Le pigment mélanique peut aussi se présenter sous la forme d'un pigment composite. Le pigment mélanique peut ainsi être présent à la surface d'une charge particulaire, ou incorporé dans une charge particulaire, minérale ou organique, lamellaire ou non lamellaire, colorée ou non. Par exemple, le pigment composite peut
5 résulter de l'oxydation d'au moins un composé (I) ou (II), en mélange avec la charge particulaire, dans un milieu essentiellement non-solvant pour ladite charge, ou encore résulter de la polymérisation oxydante du précurseur mélanique sur une charge particulaire.

- 10 La charge particulaire peut être toute charge particulaire utilisée ou utilisable dans des compositions cosmétiques, et ayant par exemple des dimensions inférieures à 100 μm .

De telles charges particulières sont par exemple des particules minérales non lamellaires.

- 15 Les particules minérales non lamellaires utilisées dans ce procédé sont en particulier des particules minérales inertes ayant une granulométrie inférieure à 20 micromètres. De telles particules sont notamment des particules de carbonate de calcium, de silice ou d'oxyde de titane.

- 20 De tels pigments mélaniques composites, déposés sur charges minérales, ainsi que leur préparation, sont décrits notamment dans la demande de brevet FR-2.618.069.

- Par un procédé analogue, on peut préparer des pigments mélaniques composites avec des particules minérales colorées compatibles avec une utilisation dans des produits cosmétiques. On appelle ici « particules minérales colorées » des particu-
25 les non blanches, notamment des particules constituées de sels métalliques, insolubles dans le milieu cosmétique, telles que celles référencées dans le Color Index sous le chapitre « Inorganic Colouring Matters » et portant les numéros 77000 à 77947, autres que les pigments blancs.

- 30 Les particules organiques non lamellaires utilisables dans la réalisation des pigments composites sont des particules de polymères naturels ou synthétiques, organiques ou inorganiques, compatibles avec une utilisation dans les cosmétiques, ayant par exemple un poids moléculaire compris entre 5.000 et 5.000.000. Des pigments mélaniques composites sur de telles particules polymères, ainsi que leur

préparation, sont décrits dans la demande de brevet européen n° 379.409.

Les particules lamellaires utilisables dans la réalisation de pigments composites sont des particules minérales ou organiques se présentant sous forme de feuillets éventuellement stratifiés. Ces feuillets se caractérisent par une épaisseur plus faible que la plus grande dimension des particules. Par exemple, le rapport entre la plus grande dimension et l'épaisseur est compris entre 2 et 100. La dimension la plus grande est généralement inférieure à 50 micromètres. De tels pigments mécaniques composites déposés sur charge lamellaire sont décrits, ainsi que leur préparation, dans la demande de brevet européen n° 467.767.

Le matériau hybride organo-minéral, utilisé dans la présente invention pour le procédé permettant d'obtenir ledit pigment organique enrobé, est connu et a été décrit en particulier dans la demande de brevet français n° 97 04157 (demande correspondante WO-A-98/44906). Il s'agit d'un matériau formé par des nanoparticules minérales reliées entre elles par des chaînes de polymères organiques ou siliconés.

Ce matériau est obtenu selon un procédé dit « sol-gel » c'est-à-dire un procédé impliquant l'hydrolyse partielle ou complète, puis la condensation des ingrédients d'une solution de départ. La solution de départ donnant, après hydrolyse et condensation, le matériau hybride utilisé dans le procédé de la présente invention comprend :

- (A) au moins un composé métallique ou métallo-organique, et
- (B) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de celui-ci, ou au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou un précurseur de celui-ci, ce dernier étant différent de (A).

Dans la présente invention, le mélange des composants (A) et (B) donnant, après hydrolyse et condensation, ledit matériau hybride comprend de préférence en outre au moins un solvant (composant (C)).

Le composant (A), lorsqu'il s'agit d'un composé métallique, peut être choisi parmi :
- les oxydes des métaux de transition des groupes IB à VIIB ou du groupe des lanthanides de la classification périodique des éléments,

- les oxydes d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, et
- les phosphates d'aluminium.

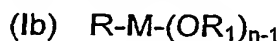
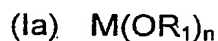
Des composés métalliques préférés utilisables dans la présente invention sont
 5 choisis dans le groupe formé par les oxydes des métaux de transition et englobent
 en particulier l'oxyde de titane, l'oxyde de fer et l'oxyde de zirconium.

Ce composant (A) minéral doit être réactif vis-à-vis du composant (B) et permettre
 la formation de liaisons covalentes et/ou physiques de manière à former un réseau
 10 tridimensionnel.

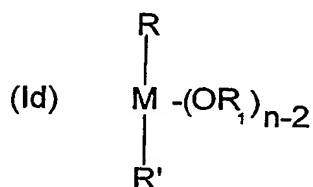
Lorsqu'il s'agit d'un composé métallo-organique, le composant (A) peut être choisi
 dans les trois groupes de composés suivants :

(1) les composés correspondant à l'une des formules suivantes :

15



et



20

où :

M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Si, Ti ou Zr,

25

n est égal à la valence de M,

R₁ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁₋₃₀, de préférence en C₁₋₆,

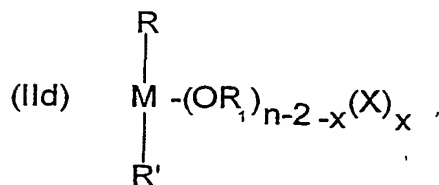
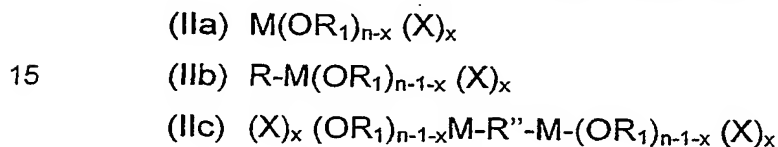
R et R' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant eux-mêmes être capables de réagir ou pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonction-

5 nalisé.

R'' représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, cycloalkylène ou arylène éventuellement substitué, pouvant réagir lui-même ou pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé

10 (B), tels que ceux définis ci-après :

(2) les complexes de coordination des composés de formule (Ia) à (Id) ci-dessus, correspondant à une des formules suivantes :



où :

20 M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Ti ou Zr,

X est un ligand monocoordiné ou monodenté comportant un atome d'azote, un

25 atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, et pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (B), tels que ceux définis ci-après :

x représente le nombre de ligands X, et

n, R, R₁, R' et R'' sont tels que définis pour les formules (Ia) à (Id), et

(3) les complexes de chélation répondant à la formule suivante :

5



dans laquelle :

10 M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Ti ou Zr,

15 X' représente un groupe chélatant ou ligand polydenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre et/ou un atome d'oxygène, et pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (B), tels que ceux définis ci-après :

20 b correspond à la valence de coordination du ligand X' et est au moins égal à 2,

x est égal au nombre de ligands X', et

R₁ et n ont les significations indiquées ci-dessus pour les formules (Ia) à (Id).

25 Dans la description des complexes de composés métallo-organiques ci-dessus, on entend par ligand monocoordiné ou monodenté (X) un groupe comportant un seul atome pouvant se lier à l'atome central métallique. On peut citer à titre d'exemples de tels ligands, les acides carboxyliques et les cétones.

30 Par groupe chélatant (X') selon la présente invention, on entend un ligand polydenté lié à un seul atome métallique central par plus d'un atome donneur de doublet d'électrons. Il est choisi de préférence parmi les β-dicétones, les β-cétoesters,

les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et les dérivés de celui-ci.

On peut citer en particulier le méthacrylate d'acétoxyéthyle, l' α -
5 hydroxyméthacrylate de méthyle, l' ϵ -N-méthacryloyl-L-lysine, l'acide méthacrylamino-4-salicylique et l'acide méthacrylamino-5-salicylique, l'acétoacétate, l'éthylacétoacétate et l'EDTA.

Le ou les composants (A) décrits ci-dessus sont soit sous forme de particules colloïdales soit sous forme de composés solubles qui, après hydrolyse et condensation, donnent des particules nanométriques. Pour pouvoir former le système organo-minéral utilisé dans le procédé de la présente invention, les particules doivent établir des liaisons avec les polymères organiques ou siliconés formant le composant (B). Pour cela elles doivent être capables de réagir et/ou porter au moins un
15 groupement capable de réagir avec ces polymères. Ce groupement peut être porté par un des radicaux organiques R, R' ou R'' ou bien par le ligand X ou X' des composés décrits ci-dessus sous les points (2) et (3).

Le substituant capable de réagir avec ledit polymère organique ou siliconé fonctionnalisé (B), est choisi notamment parmi les radicaux à insaturation éthylénique
20 tels que les groupes (méth)acryliques et vinyliques, les radicaux halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy, esters, amino, amido, aminoacide, polypeptidique, uréthane, uréido, acétoacétate, éthylacétoacétate ou un groupe dérivant de l'EDTA et les dérivés de celui-ci.

On peut citer à titre d'exemples de composants (A) métallo-organiques préférés de la présente invention le tétraéthoxysilane, l'orthotitanate de tétra-*n*-propyle, l'orthotitanate de tétra-*iso*-propyle, le zirconate de tétra-*n*-propyle, le zirconate de tétra-*iso*-propyle, le méthyltriéthoxysilane, le tétra-éthoxytitane, le tétrabutoxyti-
30 tane, le triéthoxyfer et le triéthoxytungstène.

Des composés métallo-organiques particulièrement intéressants pour le procédé de la présente invention sont l'orthotitanate de tétra-*iso*-propyle, l'orthotitanate de tétra-*n*-propyle, le zirconate de tétra-*iso*-propyle et le zirconate de tétra-*n*-propyle.

- 5 Il est bien entendu que le composant (A) peut être un mélange de deux ou plusieurs composés métalliques et/ou métallo-organiques.

Pour la préparation du matériau hybride organo-minéral utilisé dans le procédé de la présente invention, le ou les composés métalliques ou métallo-organiques sont
10 mélangés avec au moins un polymère organique ou siliconé fonctionnalisé, ou avec un précurseur de ceux-ci.

On entend par polymères organiques ou siliconés fonctionnalisés (composant (B)) des polymères organiques ou siliconés comportant au moins deux fonctions, iden-
15 tiques ou différentes, capables de réagir avec le composant (A).

Les polymères organiques ou siliconés fonctionnalisés intervenant dans la préparation du matériau hybride organominéral utilisé dans le procédé de la présente invention sont choisis par exemple parmi :

20

(a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;

(b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide
25 acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;

(c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et leurs
30 copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- ou perfluorooléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;

- (d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique,
- (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluorooléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;
- (f) les polyéthers ;
- (g) les polyesters ;
- (h) les homo- et copolymères d'oléfinés ou de cyclooléfinés ;
- (i) les polyamides et polyesteramides ;
- (j) les polyuréthanes et les polyurées pouvant comporter des séquences polyéther, polyester et/ou polyorganosiloxane ;
- (k) les polymères fluorés ;
- (l) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés (polymères artificiels) ;
- (m) les polyorganosiloxanes ;
- (n) les polyorganophosphazènes ;
- (o) les polysilanes $-(SiR^aR^b)_n$, les polycarbosilanes $-(SiR^aR^b-CR^cR^d)_n$ et les polysilazanes $-(SiR^aR^b-NR^c)_n$, et
- (p) des mélanges de ces polymères.

25

Ces polymères, lorsqu'ils ne comportent pas en eux-mêmes de groupements fonctionnels capables de réagir avec le composant (A), peuvent être fonctionnalisés dans une étape supplémentaire préalable au mélange avec le composant (A).

30

Des polymères particulièrement intéressants en tant que composants (B) des matériaux hybrides organo-minéraux utilisés selon la présente invention sont des polydiméthylsiloxanes, de préférence fonctionnalisés, et tout particulièrement des polydiméthylsiloxanes hydroxylées, notamment les PDMS-diol et PDMS-disilanol.

On peut également citer des PDMS portant des greffons d'oxyde d'éthylène et/ou d'oxyde de propylène ou des polymères séquencés OE/OP-PDMS-OE/OP.

Comme exemple de précurseur de polymère de siliconé utilisable dans le procédé
5 de la présente invention, on peut citer en particulier le diéthyl diméthoxysilane.

Le rapport de mélange du composé métallique ou métallo-organique (A) au polymère organique ou siliconé (B) dans le matériau hybride organo-minéral utilisé selon la présente invention dépend d'un grand nombre de paramètres tels que la nature chimique de ces deux composants, du type de composition cosmétique, du mode d'utilisation du matériau hybride (incorporation dans ou application sur la composition cosmétique), de la quantité de solvant, des propriétés non-transfert recherchées, etc...

15 Le composant métallique ou métallo-organique (A) est généralement présent à raison de 1 à 99 % en poids, de préférence à raison de 5 à 80 % en poids, et tout particulièrement à raison de 10 à 70 % en poids, rapporté au poids du matériau hybride organominéral.

20 Le composant polymère (B) est généralement présent à raison de 1 à 99 % en poids, de préférence à raison de 5 à 80 % en poids, et tout particulièrement à raison de 10 à 70 % en poids, rapporté au poids du matériau hybride organominéral.

Le solvant (C) éventuellement présent dans le matériau hybride organo-minéral peut être volatil ou non volatil et peut être choisi parmi les alcools, notamment les alcools aliphatiques en C₁₋₆, linéaires ou ramifiés, les huiles siliconées volatiles ou non volatiles, les huiles hydrocarbonées volatiles ou non, les huiles végétales, minérales, synthétiques ou animales, ou les mélanges de ces solvants. On peut citer en particulier l'éthanol, les huiles siliconées cycliques ou linéaires comportant de 4
25 à 12 atomes de silicium, l'huile de ricin, l'huile d'abricot et l'huile de parléam.
30

Le procédé de préparation du pigment organique enrobé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

a) on prépare un mélange

(i) d'une dispersion d'un pigment organique dans un milieu liquide, notamment un milieu aqueux ou alcoolique ou huileux, éventuellement en présence d'un dispersant,

(ii) et d'une solution d'un matériau hybride organo-minéral réticulé tel que décrit précédemment,

b) ledit mélange est mis en contact avec de l'eau lorsque ladite dispersion du pigment organique est une dispersion dans un milieu liquide alcoolique ou huileux.

On peut laisser agir le mélange à température allant de 10 °C à 30 °C, notamment à température ambiante (25 °C). L'agitation dudit mélange peut durer de 5 minutes à 1 heure. Le produit issu du contact du matériau hybride organo-minéral réticulé avec l'eau se dépose sur le pigment organique et enrobe ce dernier.

Le milieu réactionnel peut ensuite être filtré ou centrifugé et le filtrat recueilli est lavé, notamment avec de l'eau puis avec un solvant apte à dissoudre le pigment organique non enrobé résiduel. Après séchage, on obtient une poudre.

Selon un premier mode de réalisation du procédé de préparation, on prépare une dispersion aqueuse du pigment organique (non enrobé), éventuellement en présence de dispersant sous agitation mécanique et éventuellement en présence d'ultrasons (pour éviter la formation d'agglomérats) ; on prépare un matériau hybride organo-minéral réticulé comme décrit précédemment et on verse goutte à goutte, dans la dispersion aqueuse du pigment, une solution dudit matériau effectuée avec un solvant de ce matériau (tel que le solvant (C) cité précédemment). Le contact dudit matériau organo-minéral réticulé avec l'eau de la dispersion aqueuse du pigment organique forme un produit qui se dépose sur le pigment et enrobe ce dernier.

Selon un second mode de réalisation du procédé de préparation, on prépare une solution du matériau hybride organo-minéral réticulé comme décrit précédemment avec un solvant de ce matériau et on disperse dans cette solution le pigment organique, éventuellement en y ajoutant un dispersant dudit pigment. Puis on ajoute goutte à goutte de l'eau dans cette solution. Le contact dudit matériau organo-minéral avec l'eau forme un produit qui se dépose sur le pigment et enrobe ce dernier.

Dans le procédé selon l'invention, le mélange final, comprenant la dispersion de pigment organique, la solution du matériau hybride organo-minéral réticulé et l'eau, est avantageusement placé sous agitation efficace pour empêcher la formation d'agglomérats et/ou désagréger les agglomérats au fur et à mesure de leur formation. On obtient ainsi après réaction une poudre de pigment organique enrobé. Selon un mode particulier du procédé selon l'invention, ledit mélange final peut être traité aux ultra-sons pour désagréger les agglomérats pouvant se former lors de la réaction.

10

La préparation du pigment enrobé selon le procédé de l'invention peut être effectuée dans un équipement de mélange en continu pouvant comporter des moyens de dosage des constituants du mélange à effectuer, comme par exemple un malaxeur-extrudeur bi-vis.

15

La taille moyenne des particules de pigment organique enrobé (particules obtenues après broyage) peut aller de 0,1 μm à 500 μm , et de préférence de 1 μm à 100 μm .

La teneur du produit d'enrobage dans le pigment organique enrobé peut aller de 20 % à 300 % en poids, par rapport au poids de pigment organique (non enrobé), et de préférence de 80 % à 150 % en poids.

Le pigment organique enrobé peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids, et mieux de 1 % à 60 % en poids.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'émulsion eau-dans-huile ou huile-dans-eau, de poudre libre ou compactée, de poudre coulée, de stick solide, de pâte, de lotion organique ou aqueuse.

La composition peut comprendre, en outre, d'autres ingrédients utilisés couramment dans les compositions cosmétiques. De tels ingrédients peuvent être choisis

parmi les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les huiles, les cires, les épaississants, les polymères filmogènes, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les tensioactifs, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les solvants organiques, l'eau, les pigments minéraux.

- 5 Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telles que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.
- 10 En particulier, lorsque la composition est un vernis à ongles, elle peut contenir un polymère filmogène en une teneur allant de 1 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, dans un milieu solvant organique ou un milieu aqueux.
- 15 Lorsque le vernis comprend un milieu solvant organique, le polymère filmogène peut être choisi, notamment, parmi les résines alkydes, acryliques et/ou vinyliques, les polyuréthannes et les polyesters, les celluloses et dérivés cellulosiques telles que la nitrocellulose, l'acétobutyrate de cellulose et les résines résultant de la condensation de formaldéhyde avec une arylsulfonamide, et leurs mélanges.
- 20 Dans ce cas, le polymère filmogène est généralement solubilisé dans le milieu organique.

Lorsque le vernis à ongles comprend un milieu aqueux, le polymère peut être présent sous forme de particules de polymère filmogène en dispersion dans le milieu aqueux.

- 25 Parmi les polymères filmogènes susceptibles d'être utilisés, on peut citer les polyuréthannes, par exemple anioniques, les polyesters-polyuréthannes, les polyéther-polyuréthannes, les polymères radicalaires notamment de type acrylique, acrylique styrène et/ou vinylique, les polyesters, les résines alkydes, seuls ou en mélange.
- 30 La dispersion peut également comprendre un polymère associatif de type polyuréthane ou une gomme naturelle telle que la gomme xanthane.

Le polymère filmogène peut être présent dans la composition selon l'invention en une teneur, en matières sèches, allant de 5 % à 60 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et mieux de 10 % à 40 % en poids.

- 5 Comme solvant organique utilisable dans l'invention, on peut citer :
- les cétones liquides à température ambiante tels que méthyléthylcétone, méthylisobutylcétone, diisobutylcétone, l'isophorone, la cyclohexanone, l'acétone ;
 - les alcools liquides à température ambiante tels que l'éthanol, l'isopropanol, le diacétone alcool, le 2-butoxyéthanol, le cyclohexanol ;
 - 10 - les glycols liquides à température ambiante tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, le pentylène glycol, le glycérol ;
 - les éthers de propylène glycol liquides à température ambiante tels que le monométhyléther de propylène glycol, l'acétate de monométhyl éther de propylène glycol, le mono n-butyl éther de dipropylène glycol ;
 - 15 - les esters à chaîne courte (ayant de 3 à 8 atomes de carbone au total) tels que l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de n-butyle, l'acétate d'isopentyle ;
 - les éthers liquides à température ambiante tels que le diéthyléther, le diméthyléther ou le dichlorodiéthyléther ;
 - 20 - les alcanes liquides à température ambiante tels que le décane, l'heptane, le dodécane, le cyclohexane ;
 - les composés cycliques aromatiques liquides à température ambiante tels que le toluène et le xylène ;
 - les aldéhydes liquides à température ambiante tels que le benzaldéhyde,
 - 25 l'acétaldéhyde
 - leurs mélanges.

Lorsque le vernis à ongles comprend un milieu solvant organique, le solvant organique peut être présent en une teneur allant de 25 à 94,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 60 % à 90 % en poids.

Lorsque le vernis à ongles selon l'invention contient un milieu aqueux, ce dernier peut être constitué essentiellement d'eau ou d'un mélange hydroalcoolique comprenant notamment des monoalcools en C₁-C₅ ou des glycols en C₂-C₈. La te-

neur en eau dans la composition à milieu aqueux peut aller de 25 à 94,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 60 % à 90 % en poids.

- 5 L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants.

Exemple 1 :

- 10 a) Pigment organique enrobé :

On prépare d'abord un matériau composite sol-gel en diluant 187,2 g d'un PDMS-disilanol ayant une masse molaire moyenne en poids égale à 4000 avec 84,9 g d'éthanol. On ajoute au mélange 280,8 g d'une solution de zirconate de tétra-n-
15 propyle à 70 % dans du propanol et on maintient le mélange pendant 24 heures sous agitation pour former le matériau hybride organo-minéral.

On place sous agitation 100 g d'une dispersion aqueuse de pigment organique D&C Red n° 30 à 30 % en matière active de pigment organique. (Le pigment D&C
20 Red n° 30 est partiellement soluble dans l'alcool et totalement soluble dans l'acétone).

On ajoute ensuite goutte à goutte environ 50 ml de la solution du matériau hybride préparé précédemment (contenant 47 % en poids de matériau hybride organo-minéral) jusqu'à constater une prise en masse du mélange.

25 Ce mélange est ensuite traité aux ultra-sons pour désagréger les agglomérats au fur et à mesure de leur formation puis on ajoute de l'alcool éthylique pour diluer 2 fois le mélange puis on laisse agiter une nuit sous agitation magnétique. On filtre ensuite sur Buchner le mélange et on rince le résidu à l'eau distillée (en lavant ce
30 résidu avec de l'éthanol ou par l'acétone, on constate que le filtrat n'est pas coloré). Après séchage, le résidu est tamisé sur un tamis de 160 µm.

On obtient ainsi une poudre du pigment organique enrobé de matériau hybride.

- b) Composition de vernis à ongles :

On a préparé un vernis à ongles ayant la composition suivante :

	- Nitrocellulose	10 g
5	- Plastifiants et résine	15 g
	- Agent rhéologique	1,5 g
	- Pigment organique enrobé de l'exemple 1a)	10 g
	- Acétate d'éthyle, acétate de butyle	qsp 100 g

10

Après application de la composition sur les ongles, on a obtenu un film de maquillage de couleur rose. Après démaquillage, on constate que l'ongle n'est pas taché.

REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un pigment organique enrobé comprenant les étapes suivantes :

5 a) on prépare un mélange

(i) d'une dispersion d'un pigment organique dans un milieu liquide, notamment un milieu aqueux ou alcoolique ou huileux, éventuellement en présence d'un dispersant,

10 (ii) et d'une solution d'un matériau hybride organo-minéral réticulé, ledit matériau (avant hydrolyse) étant obtenu par voie sol-gel à partir d'un prémélange comprenant :

(A) au moins un composé métallique ou métallo-organique, et

(B) au moins un polymère organique fonctionnalisé ou un précurseur de celui-ci, ou d'au moins un polymère siliconé fonctionnalisé ou d'un précurseur de celui-ci,

15 ce dernier étant différent de (A),

b) ledit mélange est mis en contact avec de l'eau lorsque ladite dispersion du pigment organique est une dispersion dans un milieu liquide alcoolique ou huileux.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que le composé (A) est
20 choisi parmi

(i) les oxydes de métaux de transition des groupes IB à VIIB ou du groupe des lanthanides de la classification périodique des éléments,

(ii) les oxydes d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, et

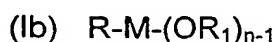
(iii) les phosphates d'aluminium.

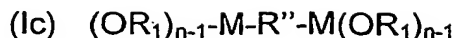
25

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé par le fait que ledit composé (A) est choisi parmi l'oxyde de titane, l'oxyde de fer et l'oxyde de zirconium.

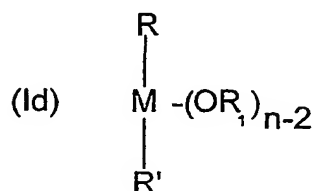
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée
30 par le fait que ledit composé (A) est un composé organo-métallique choisi parmi :

(2) les composés correspondant à l'une des formules suivantes :





et



où :

- 5 M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Si, Ti ou Zr,

n est égal à la valence de M,

10

R₁ représente un radical alkyle linéaire ou ramifié en C₁₋₃₀, de préférence en C₁₋₆,

15

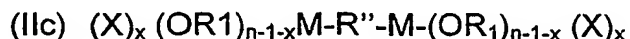
R et R' représentent, indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle linéaire ou ramifié, un groupe cycloalkyle ou un groupe aryle substitué ou non, lesdits groupes R et R' pouvant eux-mêmes être capables de réagir ou pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé.

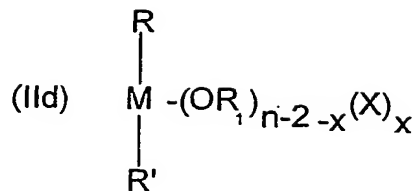
20

R'' représente un radical alkylène linéaire ou ramifié, cycloalkylène ou arylène éventuellement substitué, pouvant réagir lui-même ou pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec le polymère organique ou siliconé fonctionnalisé (B),

25

(2) les complexes de coordination des composés de formule (Ia) à (Id) ci-dessus, correspondant à une demande des formules suivantes :





où :

M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Ti ou Zr,

X est un ligand monocoordiné ou monodenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre ou un atome d'oxygène, et pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (B),

x représente le nombre de ligands X, et

n, R, R₁, R' et R'' sont tels que définis pour les formules (Ia) à (Id), et

(3) les complexes de chélation répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

M représente un atome d'un métal de transition des groupes IB à VIIB de la classification périodique des éléments ou un atome d'aluminium, de bore, de silicium ou d'étain, de préférence un atome de Ti ou Zr,

X' représente un groupe chélatant ou ligand polydenté comportant un atome d'azote, un atome de phosphore, un atome de soufre et/ou un atome d'oxygène, et pouvant porter un substituant susceptible de réagir avec ledit polymère organique fonctionnalisé ou ledit polymère siliconé fonctionnalisé (B),

b correspond à la valence de coordination du ligand X' et est au moins égal à 2,

x est égal au nombre de ligands X', et

R₁ et n ont les significations indiquées ci-dessus pour les formules (Ia) à (Id).

5

5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que ledit substituant capable de réagir avec ledit polymère organique ou siliconé fonctionnalisé (B), porté par les groupes R, R' ou R'' ou par les ligands X ou X' est choisi parmi les radicaux à insaturation éthylénique, les radicaux halogénés, hydroxylés, carboxylés, thiols, époxy, esters, amino, amido, aminoacide, polypeptidique, uréthane, uréido, acétoacétate, éthylacétoacétate ou un groupe dérivant de l'EDTA et les dérivés de celui-ci.

15 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que le ligand monocoordiné X est choisi parmi les acides carboxyliques et les cétones.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisé par le fait que le ligand polydenté X' est choisi parmi les β -dicétones, les β -cétoesters, les β -cétoamines, les α - et β -hydroxyacides, les aminoacides éventuellement β -hydroxylés, l'acide salicylique et les dérivés de celui-ci.

25 8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé par le fait que le ligand polydenté X' est choisi parmi le méthacrylate d'acétoxyéthyle, l' α -hydroxyméthacrylate de méthyle, l' ϵ -N-méthacryloyl-L-lysine, l'acide méthacrylamino-4-salicylique et l'acide méthacrylamino-5-salicylique.

30 9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit composé métallo-organique est choisi dans le groupe formé par le tétraéthoxysilane, l'orthotitanate de tétra-*n*-propyle, l'orthotitanate de tétra-*iso*-propyle, le zirconate de tétra-*n*-propyle, le zirconate de tétra-*iso*-propyle, le méthyltriéthoxysilane, le tétra-éthoxytitane, le tétrabutoxytitane, le triéthoxyfer et le triéthoxytungstène.

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé par le fait que ledit composé métallo-organique est l'orthotitanate de tétra-*iso*-propyle, l'orthotitanate de tétra-*n*-propyle, le zirconate de tétra-*iso*-propyle et le zirconate de tétra-*n*-propyle.

- 5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le polymère organique fonctionnalisé ou siliconé fonctionnalisé (B) est un homopolymère ou un copolymère statistique, séquencés et/ou greffé choisi parmi :

(a) les homopolymères et copolymères d'alkyloxazoline ;

10

(b) les homopolymères et copolymères d'acide (méth)acrylique, d'acide crotonique, d'acide maléique, d'acide itaconique, d'acide styrène-sulfonique, d'acide acrylamido-2-méthylpropane-sulfonique, de méthacrylate de 2-sulfoéthyle, d'acide vinylsulfonique et/ou d'acide vinylphosphonique ;

15

(c) les homopolymères d'esters ou d'amides acryliques ou méthacryliques et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- ou perfluorooléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;

20

(d) les homopolymères et copolymères d'alcool vinylique,

25 (e) les homopolymères d'esters ou d'amides vinyliques et/ou allyliques et/ou méthallyliques et leurs copolymères avec des comonomères choisis parmi les acides carboxyliques insaturés, les acides sulfoniques, les acides phosphoniques, les esters et éthers vinyliques, les oléfines, le styrène, les styrènes substitués, les fluoro- et perfluorooléfines, les (méth)acrylates de perfluoroalkyle, les composés vinyliques fluorés et les organosilanes, organosiloxanes ou organopolysiloxanes insaturés ;

30

(f) les polyéthers ;

(g) les polyesters ;

(h) les homo- et copolymères d'oléfines ou de cyclooléfines ;

- (ii) les polyamides et polyesteramides ;
- (b) les polyuréthannes et les polyurées pouvant comporter des séquences poly-éther, polyester et/ou polyorganosiloxane.;
- (c) les polymères fluorés ;
- 5 (d) les polymères naturels et les polymères naturels modifiés (polymères artificiels) ;
- (e) les polyorganosiloxanes ;
- (f) les polyorganophosphazènes ;
- (g) les polysilanes $-(\text{SiR}^a\text{R}^b)_n$, les polycarbosilanes $-(\text{SiR}^a\text{R}^b-\text{CR}^c\text{R}^d)_n$ et les
- 10 polysilazanes $-(\text{SiR}^a\text{R}^b-\text{NR}^c)_n$, et
- (h) des mélanges de ces polymères.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est choisi parmi

15 les polydiméthylsiloxanes fonctionnalisés.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ledit polymère organique ou siliconé fonctionnalisé est un polydiméthylsiloxane hydroxylé.

20

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange donnant ledit matériau hybride organo-minéral réticulé contient en outre au moins un solvant (composant (C)).

25 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que ledit solvant est choisi parmi les alcools, notamment les alcools aliphatiques en C_{1-6} , linéaires ou ramifiés, les huiles siliconées volatiles ou non volatiles, les huiles hydrocarbonées volatiles ou non, les huiles végétales, minérales, synthétiques ou animales, ou les mélanges de ceux-ci.

30

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le composant métallique ou métallo-organique (A) est présent à raison de 1 à 99 % en poids, de préférence à raison de 5 à 80 % en poids, et tout

particulièrement à raison de 10 à 70 % en poids, rapporté au poids du matériau hybride organominéral.

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le composant polymère (B) est généralement présent à raison de 1 à 99 % en poids, de préférence à raison de 5 à 80 % en poids, et tout particulièrement à raison de 10 à 70 % en poids, rapporté au poids du matériau hybride organominéral.

18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le pigment organique est choisi parmi

- le carmin de cochenille,
- les pigments organiques de colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane
- les laques organiques.

19. Procédé selon la revendication 18, caractérisé par le fait que la laque est choisie parmi les sels insolubles de sodium, de potassium, de calcium, de baryum, d'aluminium, de zirconium, de strontium, de titane, de colorants organiques acides azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, xanthéniques, pyréniques, quinoliniques, de triphénylméthane, de fluorane.

20. Procédé selon l'une des revendications 18 ou 19, caractérisé par le fait que la laque organique est supportée par un support minéral.

21. Procédé selon la revendication 20, caractérisé par le fait que le support minéral est choisi parmi les particules d'argile, d'alumine, de zircone, d'oxydes métalliques, notamment d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane, de talc, de carbonate de calcium, de sulfate de baryum.

22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on prépare une dispersion aqueuse du pigment organique ;
- b) on verse goutte à goutte, dans la dispersion aqueuse du pigment, la solution

dudit matériau effectuée avec un solvant de ce matériau.

23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse du pigment organique comprend un dispersant dudit pigment organique.

5

24. Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé par le fait que la dispersion aqueuse du pigment organique est préparée sous agitation mécanique, éventuellement en présence d'ultrasons.

10 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

a) on prépare une solution du matériau hybride organo-minéral réticulé avec un solvant de ce matériau,

15 b) on disperse dans ladite solution du matériau hybride organo-minéral réticulé le pigment organique,

c) on ajoute goutte à goutte de l'eau dans cette solution.

20 26. Procédé selon la revendication 25, caractérisé par le fait que ledit pigment organique est dispersé dans ladite solution du matériau hybride organo-minéral réticulé avec un dispersant dudit pigment.

25 27. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le mélange comprenant la dispersion de pigment organique, la solution du matériau hybride organo-minéral réticulé et l'eau, est placé sous agitation efficace pour empêcher la formation d'agglomérats et/ou désagréger les agglomérats au fur et à mesure de leur formation.

28. Procédé selon la revendication 27, caractérisé par le fait que ledit mélange est traité aux ultra-sons.

30

29. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que le procédé est effectué dans un équipement de mélange en continu, comme par exemple un malaxeur-extrudeur bi-vis.

30. Pigment organique enrobé susceptible d'être obtenu selon le procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes.

31. Pigment organique enrobé selon la revendication précédente, caractérisé par le fait que la teneur en ledit matériau hybride dans ledit pigment organique enrobé va de 20 % à 300 % en poids, par rapport au poids total dudit pigment organique non enrobé, et de préférence va de 80 % à 150 % en poids.

32. Composition cosmétique comprenant, dans un milieu cosmétiquement acceptable, un pigment organique enrobé selon la revendication 30 ou 31.

33. Composition selon la revendication 32, caractérisée par le fait que ledit pigment organique enrobé est présent en une teneur allant de 0,1 % à 99 % en poids, par rapport au poids total de la composition, de préférence de 0,5 % à 80 % en poids, et mieux de 1 % à 60 % en poids.

34. Composition selon l'une des revendications 32 ou 33, caractérisée par le fait qu'elle comprend, en outre, un additif choisi dans le groupe formé par les conservateurs, les parfums, les filtres solaires, les huiles, les cires, les épaississants, les polymères filmogènes, les agents hydratants, les vitamines, les protéines, les céramides, les tensioactifs, les antioxydants, les agents anti-radicaux libres, les solvants organiques, l'eau, les pigments minéraux.

35. Composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 34, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous la forme de vernis à ongles, de produit pour les lèvres, de produit de maquillage du corps, de fond de teint, de fard à paupières ou à joues, d'eye-liner, de produit anti-cernes, de mascara.

36. Vernis à ongles comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 32 à 34.

37. Procédé de maquillage des matières kératiniques comprenant l'application sur lesdites matières kératiniques d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 32 à 35.

38. Utilisation d'une composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 32 à 36 pour obtenir un maquillage qui ne tache pas les matières kératini-ques.

5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02098

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/043 A61K7/00 A61K7/02 A61K7/032

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 98 44906 A (L'OREAL ET AL.) 15 October 1998 (1998-10-15) the whole document ---	1-38
X	EP 0 212 870 A (SHISEIDO CO LTD) 4 March 1987 (1987-03-04) claims 1,21 ---	30
A	WO 94 06406 A (L'OREAL ET AL) 31 March 1994 (1994-03-31) claims; examples & EP 0 659 069 A 28 June 1995 (1995-06-28) cited in the application ---	1-38
A	FR 2 680 684 A (OREAL) 5 March 1993 (1993-03-05) claims 1,4,5 ---	1-38
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 October 2002

Date of mailing of the international search report

31/10/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Boeker, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 02/02098

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 695 558 A (OREAL) 18 March 1994 (1994-03-18) claims; examples -----	1-38

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02098

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9844906	A	15-10-1998	AU 717355 B2	23-03-2000
			AU 7055398 A	30-10-1998
			BR 9808454 A	23-05-2000
			CN 1251519 T	26-04-2000
			EP 0971685 A1	19-01-2000
			WO 9844906 A1	15-10-1998
			HU 0002337 A2	28-12-2000
			JP 2000510167 T	08-08-2000
			PL 336001 A1	05-06-2000
			RU 2179842 C2	27-02-2002
			US 6352699 B1	05-03-2002
EP 0212870	A	04-03-1987	CA 1294835 A1	28-01-1992
			CA 1261208 A1	26-09-1989
			DE 3650660 D1	15-01-1998
			DE 3650660 T2	07-05-1998
			DE 3683605 D1	05-03-1992
			DE 3684836 D1	21-05-1992
			EP 0224978 A2	10-06-1987
			EP 0212870 A2	04-03-1987
			EP 0417866 A1	20-03-1991
			US 4882225 A	21-11-1989
			US 4801445 A	31-01-1989
			US 4818614 A	04-04-1989
			JP 1054380 B	17-11-1989
			JP 1635593 C	20-01-1992
			JP 63113081 A	18-05-1988
			JP 1054381 B	17-11-1989
			JP 1974244 C	27-09-1995
			JP 63113082 A	18-05-1988
WO 9406406	A	31-03-1994	FR 2695559 A1	18-03-1994
			AT 145325 T	15-12-1996
			CA 2144157 A1	31-03-1994
			DE 69306120 D1	02-01-1997
			DE 69306120 T2	28-05-1997
			DK 659069 T3	05-05-1997
			EP 0659069 A1	28-06-1995
			ES 2095075 T3	01-02-1997
			WO 9406406 A1	31-03-1994
			GR 3022325 T3	30-04-1997
			JP 8501775 T	27-02-1996
			US 6432417 B1	13-08-2002
FR 2680684	A	05-03-1993	FR 2680684 A1	05-03-1993
			AT 123217 T	15-06-1995
			AU 670411 B2	18-07-1996
			AU 2507892 A	05-04-1993
			CA 2095233 A1	01-03-1993
			DE 69202759 D1	06-07-1995
			DE 69202759 T2	26-10-1995
			EP 0555460 A1	18-08-1993
			ES 2072768 T3	16-07-1995
			WO 9304666 A1	18-03-1993
			JP 6501963 T	03-03-1994
			US 5733895 A	31-03-1998
			US 6183728 B1	06-02-2001
			US 5863522 A	26-01-1999

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/02098

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2680684	A	US 5776440 A	07-07-1998
		US 5939053 A	17-08-1999
FR 2695558	A	18-03-1994	
		FR 2695558 A1	18-03-1994
		AT 152612 T	15-05-1997
		CA 2144156 A1	31-03-1994 \
		DE 69310522 D1	12-06-1997
		DE 69310522 T2	06-11-1997
		EP 0659070 A1	28-06-1995
		ES 2102056 T3	16-07-1997
		WO 9406407 A1	31-03-1994
		JP 2919972 B2	19-07-1999
		JP 8504183 T	07-05-1996
		US 5643672 A	01-07-1997

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/FR 02/02098

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 A61K7/043 A61K7/00 A61K7/02 A61K7/032

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	WO 98 44906 A (L'OREAL ET AL.) 15 octobre 1998 (1998-10-15) le document en entier	1-38
X	EP 0 212 870 A (SHISEIDO CO LTD) 4 mars 1987 (1987-03-04) revendications 1,21	30
A	WO 94 06406 A (L'OREAL ET AL.) 31 mars 1994 (1994-03-31) revendications; exemples & EP 0 659 069 A 28 juin 1995 (1995-06-28) cité dans la demande	1-38
A	FR 2 680 684 A (OREAL) 5 mars 1993 (1993-03-05) revendications 1,4,5	1-38
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *&* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 octobre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

31/10/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Boeker, R

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 695 558 A (OREAL) 18 mars 1994 (1994-03-18) revendications; exemples -----	1-38

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Der. de Internationale No

PCT/FR 02/02098

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9844906	A	15-10-1998	AU 717355 B2	23-03-2000
			AU 7055398 A	30-10-1998
			BR 9808454 A	23-05-2000
			CN 1251519 T	26-04-2000
			EP 0971685 A1	19-01-2000
			WO 9844906 A1	15-10-1998
			HU 0002337 A2	28-12-2000
			JP 2000510167 T	08-08-2000
			PL 336001 A1	05-06-2000
			RU 2179842 C2	27-02-2002
			US 6352699 B1	05-03-2002
EP 0212870	A	04-03-1987	CA 1294835 A1	28-01-1992
			CA 1261208 A1	26-09-1989
			DE 3650660 D1	15-01-1998
			DE 3650660 T2	07-05-1998
			DE 3683605 D1	05-03-1992
			DE 3684836 D1	21-05-1992
			EP 0224978 A2	10-06-1987
			EP 0212870 A2	04-03-1987
			EP 0417866 A1	20-03-1991
			US 4882225 A	21-11-1989
			US 4801445 A	31-01-1989
			US 4818614 A	04-04-1989
			JP 1054380 B	17-11-1989
			JP 1635593 C	20-01-1992
			JP 63113081 A	18-05-1988
			JP 1054381 B	17-11-1989
			JP 1974244 C	27-09-1995
			JP 63113082 A	18-05-1988
WO 9406406	A	31-03-1994	FR 2695559 A1	18-03-1994
			AT 145325 T	15-12-1996
			CA 2144157 A1	31-03-1994
			DE 69306120 D1	02-01-1997
			DE 69306120 T2	28-05-1997
			DK 659069 T3	05-05-1997
			EP 0659069 A1	28-06-1995
			ES 2095075 T3	01-02-1997
			WO 9406406 A1	31-03-1994
			GR 3022325 T3	30-04-1997
			JP 8501775 T	27-02-1996
			US 6432417 B1	13-08-2002
FR 2680684	A	05-03-1993	FR 2680684 A1	05-03-1993
			AT 123217 T	15-06-1995
			AU 670411 B2	18-07-1996
			AU 2507892 A	05-04-1993
			CA 2095233 A1	01-03-1993
			DE 69202759 D1	06-07-1995
			DE 69202759 T2	26-10-1995
			EP 0555460 A1	18-08-1993
			ES 2072768 T3	16-07-1995
			WO 9304666 A1	18-03-1993
			JP 6501963 T	03-03-1994
			US 5733895 A	31-03-1998
			US 6183728 B1	06-02-2001
			US 5863522 A	26-01-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dep. de Internationale No

PCT/FR 02/02098

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2680684 A		US 5776440 A	07-07-1998
		US 5939053 A	17-08-1999
FR 2695558 A	18-03-1994	FR 2695558 A1	18-03-1994
		AT 152612 T	15-05-1997
		CA 2144156 A1	31-03-1994
		DE 69310522 D1	12-06-1997
		DE 69310522 T2	06-11-1997
		EP 0659070 A1	28-06-1995
		ES 2102056 T3	16-07-1997
		WO 9406407 A1	31-03-1994
		JP 2919972 B2	19-07-1999
		JP 8504183 T	07-05-1996
		US 5643672 A	01-07-1997